ÜBER

VINYLESSIGSÄURE

($\beta\gamma$ Crotonsäure)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALB. KRAFFT.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1899.

ÜBER

VINYLESSIGSÄURE

($\beta\gamma$ Crotonsäure)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALB. KRAFFT.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1899.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Piccard für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte und Herrn Dr. F. Fichter für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für den bewährten Rat, den er mir bei der Ausführung derselben in so reichlichem Masse erteilte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Fittig's Untersuchungen an zweibasischen Oxysäuren, deren Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe die γ-Stellung einnimmt, während die zweite Carboxylgruppe sich in β-Stellung zu der endständigen Carboxylgruppe befindet, haben ergeben, dass diese Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser abspalten und in einbasische Lactonsäuren übergehen.

Diese Lactonsäuren liefern bei der trockenen Destillation als Hauptprodukte einbasische und zweibasische ungesättigte Säuren, deren Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen steht, die ursprünglich in den zweibasischen Oxysäuren die Hydroxylgruppe und die zweite Carboxylgruppe trugen.

Diese Reaktionen suchte Fichter in mehreren Arbeiten in dem Sinne auszudehnen, dass er zweibasische Oxysäuren, bei denen eine Hydroxylgruppe in δ- oder ε-Stellung zur endständigen Carboxylgruppe sich befand, der Destillation unterwarf. Bei der ersteren Kategorie fand noch eine Lactonbildung statt, bei der zweiten aber nicht mehr; dennoch gaben auch solche Säuren bei der trockenen Destillation, gerade wie Fittig's Paraconsäuren, als Produkte zwei- und einbasische ungesättigte Säuren, in welchen die Doppelbindung zwischen die beiden Kohlenstoffatome trat, welche ursprünglich die Hydroxylgruppe und die mittelständige Carboxylgruppe trugen.

Es wurden nun auch Säuren in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen, deren Gruppierung in noch anderer Weise von derjenigen von Fittig's Paraconsäuren abwich. Beispielsweise untersuchten Fichter und Langguth (Ber. XXX, 2050) eine Säure, in welcher die Hydroxylgruppe und die mittelständige Carboxylgruppe sich an demselben, am δ-Kohlenstoffatom von der endständigen Carboxylgruppe an gezählt befanden. Auch diese Säure lieferte als Produkt der Destillation ein- und zweibasische ungesättigte Säuren, und es schien nach allen diesen Erfahrungen, dass ganz allgemein sämmtliche zweibasischen Oxysäuren durch trockene Destillation in ungesättigte ein- und zweibasische Säuren übergeführt werden können.

Aus diesem Grunde sollten nun alle möglichen Typen solcher Säuren untersucht werden. Als einfachstes Beispiel bot sich die β-Oxyglutarsäure von v. Pechmann (Ber. XXIV, 3250) dar, die zwar eine Ausnahmestellung einzunehmen schien, indem v. Pechmann über deren Verhalten folgende Angaben macht:

«Für sich im luftverdünnten Raume erhitzt, spaltet die Säure Wasser ab und liefert Glutaconsäure, die abdestilliert. 3 gr. Oxysäure ergaben 2.3 gr. Glutaconsäure.»

Genaue Versuche zeigten jedoch, dass sich die β-Oxyglutarsäure in ihrem Verhalten bei der trockenen Destillation vollkommen den anderen Oxysäuren anschloss und somit auch eine einbasische ungesättigte Säure ergab.

Vorliegende Arbeit ist der Untersuchung dieser einbasischen Säure gewidmet und es sollen darin folgende Punkte erörtert werden:

I. Nach welcher Reaktion lässt sich die Bildung der einbasischen Säure aus β-Oxyglutarsäure erklären?

II. Identifizierung der einbasischen Säure mit Isocrotonsäure.

III. Kann man mit den gewöhnlichen Reagentien auf $\beta\gamma$ ungesättigte Säuren die Konstitution der Isocrotonsäure aufklären?

Ad I.

β-Oxyglutarsäure reagiert bei der trockenen Destillation: erstens zur Bildung von Glutaconsäure durch einfache Wasserabspaltung:

$$COOH - CH_2 - CH \cdot OH - CH_2 - COOH$$
$$\rightarrow H_2O + COOH - CH = CH - CH_2 - COOH$$

Zweitens zur Bildung einer Crotonsäure, durch Abspaltung von Wasser und Kohlensäure.

$$C_5H_8O_5 = CO_2 + H_2O + C_4H_6O_2$$

Nun sind 3 Fälle denkbar:

a) β-Oxyglutarsäure spaltet zuerst Wasser ab zur Bildung von Glutaconsäure, diese letztere verliert ihrerseits Kohlensäure, unter Bildung von Crotonsäure:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

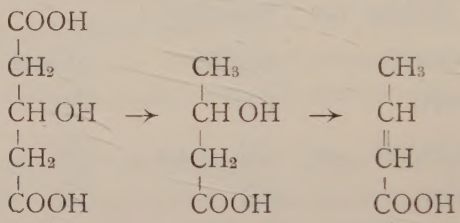
Jedenfalls müsste die Kohlensäureabspaltung in Nachbarschaft der doppelten Bildung erfolgen. Die andere Annahme fällt aus dem Bereiche der Möglichkeit, sonst müssten beispielsweise auch Bernsteinsäure oder Glutarsäure bei der Destillation eine Carboxylgruppe abspalten.

Nach dieser Formulierung wäre also Glutaconsäure das Zwischenprodukt der Crotonsäurebildung. Um dies zu untersuchen wurde Glutaconsäure bei gewöhnlichem Drucke und in Vacuo destilliert; in beiden Fällen bildete sich als Hauptprodukt Glutaconsäureanhydrid und in ersterem Falle konnte ausserdem eine kleine Menge fester Crotonsäure isoliert werden. Bei der Destillation in Vacuo erfolgt die Anhydrid-

bildung fast quantitativ, daneben entstehen nur Spuren einer Crotonsäure, die höchst wahrscheinlich identisch ist mit der durch Destillation der β-Oxyglutarsäure gebildeten.

Aus diesem Befund muss der Schluss gezogen werden, dass Glutaconsäure nicht das Zwischenprodukt der Bildung der Crotonsäure aus β-Oxyglutarsäure darstellt; denn durch Destillation letzterer erhält man immer dreimal so viel Crotonsäure als Glutaconsäure; wenn man aber Glutaconsäure unter denselben Bedingungen d. h. in Vacuo destilliert, so entstehen nur Spuren von Crotonsäure.

b) β-Oxyglutarsäure spaltet einerseits Wasser ab zur Bildung von Glutaconsäure; andererseits spaltet sie Kohlensäure ab zur Bildung von β-Oxybuttersäure und diese erst liefert die neue Crotonsäure.



Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde β-Oxybuttersäure unter den gleichen Bedingungen in Vacuo destilliert. Reine β-Oxybuttersäure geht hiebei aber unverändert über, so dass sich die Destillation in Vacuo sogar vorteilhaft zur Reinigung der β-Oxybuttersäure empfiehlt.

Bei gewöhnlichem Druck destilliert, liefert β-Oxybuttersäure allerdings Crotonsäure, diese ist aber gewöhnliche feste Crotonsäure. Ausserdem verläuft die Reaktion nur schwierig, denn selbst bei oft wiederholter Destillation ist in den Destillaten immer noch unveränderte β-Oxybuttersäure enthalten.

Wenn β-Oxybuttersäure das Zwischenprodukt für die Bildung der Crotonsäure aus β-Oxyglutarsäure darstellen würde, so wäre diese β-Oxybuttersäure, da sie bei der einmaligen

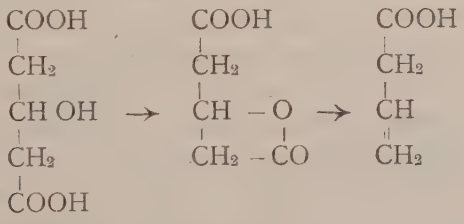
Destillation der β-Oxyglutarsäure nur **zum Teil** in Crotonsäure übergehen könnte, noch als solche im Destillate aufzufinden gewesen und zwar als Begleiter der Crotonsäure, da sie ebenfalls mit Wasserdampf flüchtig ist; es lag aber reine Crotonsäure vor, was sich aus der Analyse ergab.

c) β-Oxyglutarsäure spaltet einerseits Wasser ab zur Bildung von Glutaconsäure; andererseits und unabhängig davon spaltet sie Wasser ab zur Bildung einer β-Lactonsäure, die ihrerseits unter Kohlensäureabspaltung in eine Crotonsäure übergeht. Eine leichte Kohlensäureabspaltung von β-Lactonen ist auch schon von Einhorn (Ber. XX, 1227) an Nitrophenylmilchsäurelactonen beobachtet worden.

In jüngster Zeit hat Baeyer (Ber. XXX, 1954) eine β-Lactonsäure aus der as-Dimethylbernsteinsäure dargestellt, und von dieser Säure angegeben, dass sie bei der Destillation keine Kohlensäure abspalte.

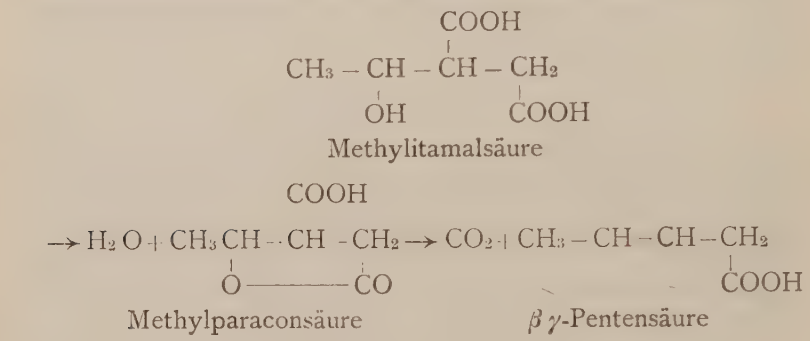
Der Versuch, wodurch diese Behauptung gestützt werden soll, ist aber unvollständig geblieben, indem die Produkte der Destillation der betr. β-Lactonsäure nicht näher untersucht wurden.

In Formeln stellen sich die Vorgänge zur Bildung der Crotonsäure folgendermassen dar:



Diese Erklärung ist weitaus die wahrscheinlichste; sie schliesst sich an, an die Erklärung der Reaktionen bei der Destillation der Paraconsäuren, denn auch dort geht zuerst eine Lactonbildung und dann eine Kohlensäureabspaltung vor sich; auch dort ist eine offenbare Unabhängigkeit der Bildung

der zweibasischen und einbasischen Säuren, denn die einbasischen können nicht aus den zweibasischen erhalten werden:



Methylitamalsäure

Methylparaconsäure — $\beta\gamma$-Pentensäure

Nach dem Dargelegten ist die Crotonsäure nach Reaktion c entstanden, in zweiter Linie kommt dafür noch in Betracht Reaktion a, während Reaktion b ganz verworfen werden muss. Nach Fall a und c kann aber der Crotonsäure keine andere Konstitution zukommen als:

$$CH_2 = CH - CH_2 - COOH$$

also diejenige der lange gesuchten Vinylessigsäure. Umlagerungen sind bei dieser Destillation, da weder Alkalien, noch Mineralsäuren dabei thätig sind, ausgeschlossen.

Es sind schon viele Versuche zur Darstellung der Vinylessigsäure gemacht worden, wovon hauptsächlich die Verseifung von Allylcyanid (Ann. 125, 273), die zu fester Crotonsäure führte und die Versuche von Fittig (Ann. 227, 24) mit Aethylenbromid und Malonester, die Trimethylencarbonsäure ergaben, zu erwähnen sind. Aus Allylcyanid wurde feste Crotonsäure erhalten, weil die Verseifung mit starkem Alkali vorgenommen wurde. Würde man Allylcyanid mit ätherischer Salzsäure verseifen (Fittig, Ann. 299, 37), so ergäbe sich daraus höchst wahrscheinlich auch $\beta\gamma$-Crotonsäure.

In neuester Zeit hat L. Henry das Vinylessigsäurenitril $CH_2 = CH - CH_2 CN$ (Cyanallyl) aus dem γ-Chlorbuttersäurenitril $CH_2 Cl - CH_2 - CH_2 - CN$ durch Abspaltung von Salzsäure darzustellen versucht (Bull. Acad. roy. Belgique [3] 36, 31; Chem. Centralblatt 1898, II, 662). Es trat auch wirklich eine Abspaltung von Salzsäure ein, das Produkt war aber nicht das gesuchte Vinylessigsäurenitril, sondern das Nitril der Trimethylencarbonsäure, wie Henry kurze Zeit später in der Belg. Akademie der Wissenschaften mitteilte (vergl. Chem. Zeitg. 1899, XXIII, pag. 43).

Ad II.

Nach vorgesagtem musste es äusserst überraschen, dass die neue Vinylessigsäure sich Punkt für Punkt mit Isocrotonsäure identisch zeigte, nur mit dem Unterschiede, dass Isocrotonsäure stets mit fester Crotonsäure verunreinigt ist, was von ihrer Darstellung herrührt. Die Identität zeigt sich sowohl im Siedepunkt und charakteristischen Geruch der freien Säure, als wie auch in Form und Wassergehalt des Baryum-, Calcium-, Cadmium- und Blei-Salzes.

Wislicenus (Ann. 248. 281) hat die Isocrotonsäure als stereoisomere Form der festen Crotonsäure aufgefasst und geht dabei von folgenden Betrachtungen aus:

In der festen Crotonsäure nehmen Carboxyl- und Methylgruppe korrespondierende Stellung ein, in der flüssigen dagegen symmetrische:

$$\begin{array}{l} H \cdot C \cdot CH_3 \\ \| \\ H \cdot C \cdot COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot H \\ \| \\ H \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

Crotonsäure — Isocrotonsäure

Diese Ansicht stützt sich darauf, dass Tetrolsäure durch Aufnahme von Salzsäure in eine Chlorcrotonsäure übergeht,

welche durch Reduktion mit Natriumamalgam feste Crotonsäure liefert:

$$\begin{array}{ccc} C-CH_3 & Cl\,C-CH_3 & H\,C-CH_3 \\ \| & \rightarrow \quad \| & \rightarrow \quad \| \\ C-COOH & H\,C-COOH & H\,C-COOH \end{array}$$

Die Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren sucht Wislicenus durch folgende Versuche zu beweisen:

«Wenn die feste Crotonsäure durch Aufnahme von Chlor in ein Dichlorür übergeht ($\alpha\,\beta$-Dichlorbuttersäure), so drehen sich die molekularen Bestandteile in die bevorzugte Lage und zwar so, dass jetzt bei der Abspaltung von Salzsäure mit Alkalien Chlorisocrotonsäure entstehen kann.

Umgekehrt nehmen die Bestandteile des Dichlorürs der Isocrotonsäure solche Lage an, dass bei der Abspaltung von Salzsäure das Chlorderivat der festen Crotonsäure entsteht. Man kann also durch diese Chlorderivate hindurch nach Belieben von einer der beiden Crotonsäuren ausgehend, die andere auf vorgeschriebenem Wege darstellen. Der Versuch der Umwandlung der festen in die flüssige und zurück in die feste Säure, wurde an ein und demselben Präparat verfolgt:

$$\begin{array}{ccccccc} & & Cl & & CH_3 & & \\ H-C-CH_3 & & H-C-CH_3 & & Cl-C-H & CH_3-C-H & \\ \| & & | & & | & \| & \\ H-C & COOH \rightarrow & H-C-COOH & \rightarrow & H-C-COOH & Cl-C-COOH & \\ & & | & & | & & \\ \text{Crotonsäure} & & Cl & & Cl & \text{Chlor-Isocrotonsäure} & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & & Cl & & H & & \\ CH_3-C-H & & CH_3-C-H & & Cl-C-CH_3 & HC-CH_3 & \\ \| & & | & & | & \| & \\ H-C-COOH & \rightarrow & H-C-COOH & \rightarrow & H-C-COOH & ClC-COOH & \\ & & | & & | & & \\ \text{Isocrotonsäure} & & Cl & & Cl & \text{Chlor-Crotonsäure} & \end{array}$$

Gegen diese Ansicht von Wislicenus ist oft Widerspruch erhoben worden, so von Michaël (Ber. 25. R. 855). Dazu ist sogar auch die einheitliche Natur der Isocrotonsäure wieder in Zweifel gezogen worden, indem nach Johannes

Adolf Wislicenus (vergleiche Ber. 26. 108) dieselbe eine flüssige Molekularverbindung der beiden geometrisch isomeren Modifikationen ist.

Es wurden analoge Versuche mit dem Dibromid der neuen Crotonsäure ausgeführt um Aufschluss zu erhalten darüber, ob mit reiner Vinylessigsäure die Wislicenus'schen Reaktionen auch durchführbar seien, oder ob sie nur mit der nach Geuther (Z. 1871. 242) dargestellten Isocrotonsäure, die erfahrungsgemäss sehr viel feste Crotonsäure beigemengt enthält, gelingen. Das Resultat ist noch nicht vollkommen klar; denn es entstand aus Vinylessigsäuredibromid zwar zum Teil die Bromcrotonsäure, welche Langbein (Ann. 248, 221) aus Isocrotonsäuredibromid erhielt; anderen Teiles wurde aber auch ein neutraler Körper, vielleicht ein Lacton, gebildet. Behufs genauer Beobachtung müssen die Versuche mit grösseren Mengen ausgeführt werden.

Die physikalischen Constanten der festen und flüssigen Crotonsäure sprechen zu Gunsten der Strukturisomerie; denn nach Fittig's Beobachtung (Ann. 283. 55. 56) haben die $\beta\gamma$ ungesättigten Säuren einen ca. 8° tiefer liegenden Siedepunkt, wie die isomeren $\alpha\beta$-Säuren. Da Crotonsäure bei 177° und reine Isocrotonsäure bei 168° überdestilliert, stimmt diese Differenz der Siedetemperaturen ziemlich genau mit Fittig's Beobachtung überein. Wenn man aber Crotonsäure als cis-Form und Isocrotonsäuse als trans-Form derselben Säure ansieht, so ergeben sich für Schmelz- und Siedepunkte Verhältnisse, die sich schon beim nächsten stereoisomeren Paare dieser Reihe umkehren; denn bei den Crotonsäuren ist es die cis-Form, welche den höheren Schmelz- und Siedepunkt zeigt, bei den Pentensäuren aber die trans-Form:

cis-Crotonsäure Sm. P. 72°, Sd. P., 177°,
(feste Crotonsäure).

trans-Crotonsäure flüssig, Sd. P. 168°,
(flüssige Crotonsäure).

cis-Pentensäure Sm. P. 45°, Sm. P. 185°,
(Angelicasäure).
trans-Pentensäure Sm. P. 64°, Sm. P. 198°,
(Tiglinsäure).

Ein weiterer Beweis für die Natur der Isocrotonsäure als $\beta\gamma$-Säure ist der, dass sich zwar feste Crotonsäure durch Natriumamalgam reduzieren lässt, nicht aber Isocrotonsäure (Fittig, Ber. IX. 1194). Nach den Beobachtungen von Bæyer und Jackson (Ber. XIII. 122) werden $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren durch Natriumamalgam reduziert, $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren aber nicht; hienach verhält sich also Isocrotonsäure wie eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure.

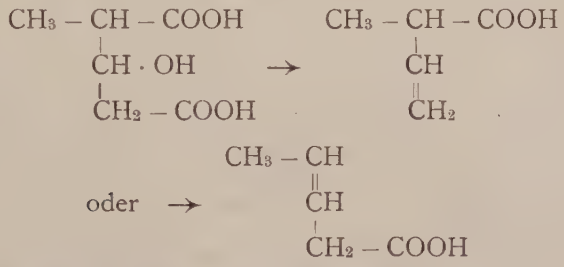
Ad III.

Wenn Isocrotonsäure = Vinylessigsäure ist, so müsste sie als $\beta\gamma$-ungesättigte Säure durch Kochen mit Schwefelsäure in ein Lacton übergehen.

Ein Versuch lieferte aber quantitativ feste Crotonsäure. Als Ursache dieser Erscheinung ergibt sich nur die Erklärung, dass die Umlagerung in $\alpha\beta$-Säure leichter vor sich geht, als die Bildung eines Lactons.

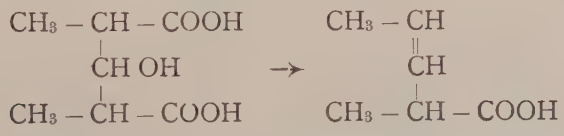
Mit Natronlauge gekocht, sollte die Isocrotonsäure die isomere $\alpha\beta$-Säure geben. Dieser Versuch, schon von Autenrieth (Ber. 29. 1639) angedeutet, nun ausgeführt, gab wirklich $\alpha\beta$-Säure. Leider war die zur Verfügung stehende Menge zu klein, um den Versuch genau verfolgen zu können, namentlich gelang es nicht nachzuweisen, ob als Zwischenprodukt der Umlagerung β-Oxybuttersäure auftritt, was der Fall sein müsste, wenn die Umlagerung analog derjenigen der anderen $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren verläuft und nicht eine blosse Umlagerung durch die erhöhte Temperatur darstellt.

Die Frage, ob Isocrotonsäure wirklich eine $\beta\gamma$-ungesättigte Säure ist, kann erst durch das Studium der Destillationsprodukte der homologen β-Oxyglutarsäuren entschieden werden. Man wird so homologe Crotonsäuren erhalten, welche mehr als 4 Kohlenstoffatome in der Molekel führen und sich jedenfalls leichter nach den üblichen Fittig'schen Methoden auf ihre Konstitution untersuchen lassen. Schon sind Versuche eingeleitet mit Methyl- und Äthyl-Oxyglutarsäure. Es sollen auch noch Dimethyl- und Diäthyloxyglutarsäure in dieser Richtung studiert werden. Die monoalkylierten Oxyglutarsäuren können nämlich nach zwei Richtungen reagieren:



Die zweite Reaktion ist zur Entscheidung vorliegender Frage nicht brauchbar.

Dialkylierte Oxyglutarsäuren aber können nur in derselben Art reagieren, wie die unsubstituierten:



Wenn diese Säuren $\beta\gamma$-ungesättigt sind, so muss es die Isocrotonsäure auch sein.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Die Oxyglutarsäure wurde nach Angaben von v. Pechmann (Ber. XXIV. 3250) durch Reduktion der Acetondicarbonsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt. Es stellten sich dabei, sowie zur Gewinnung der Acetondicarbonsäure aus Citronensäure eine Reihe von Punkten heraus, die behufs guter Ausbeute und beim Arbeiten in grösseren Mengen Berücksichtigung verdienen.

Die Acetondicarbonsäure wird aus entwässerter Citronensäure durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser mittelst Schwefelsäure von 12% SO_3-Gehalt gewonnen. Es ist dabei vorteilhaft die Citronensäure zu pulvern, weil sonst am Schlusse der Reaktion immer Stücke unverändert bleiben, während ein Teil schon weitere Zersetzung erleidet. Die Säure wird gepulvert, indem dieselbe nach der von v. Pechmann angegebenen Weise zerkleinert und nach dem Erkalten im Exsiccator, wobei sie spröde und dadurch leichter zu bearbeiten geworden ist, nochmals in der Reibschale zerrieben wird.

Die Erwärmung der Mischung von Citronensäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade ist, wie v. Pechmann angibt, sofort, nachdem die Kohlenoxydflamme beim Anzünden wieder erlöscht, zu unterlassen, selbst wenn noch Citronensäure unverändert bleibt, denn es tritt leicht eine weitere Zersetzung der Acetondicarbonsäure ein, welche die Ausbeute bedeutend vermindert.

Die Ausscheidung der Acetondicarbonsäure aus der schwefelsauren Lösung geschieht am besten in der Weise, dass die letzten 150–200 gr. Wasser in Form von Schnee oder fein zerschlagenem Eis auf einmal zu der auf 5° abgekühlten Masse gegeben werden, wodurch mit der verdünnten Schwefelsäure ein Kältegemisch entsteht und das ganze zu einer festen teigigen Masse erstarrt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird die Acetondicarbonsäure am vorteilhaftesten in folgender Weise neutralisiert und reduziert:

50 gr. Acetondicarbonsäure werden mit 100 cm^3 Wasser aufgeschlämmt und mit 90 gr. Soda, die zu 500 cm^3 in Wasser gelöst sind, in der Schale neutralisiert. Bei der Reduktion wurden die von Fichter (Habilitationschrift Basel 1896) angegebenen dickwandigen Erlenmeyer-Kolben mit grosser Bodenfläche verwendet und leisteten dieselben auch hier ausgezeichnete Dienste. Die Reduktion wird mit der Hälfte der berechneten Menge, d. h. ca. 200 gr. 4-prozentigem Natriumamalgam eingeleitet; ein weiterer Zusatz beschränkt sich je auf $^1/_4$ des Berechneten. Auf diese Weise wird mit ca. der $1^1/_2$-fachen Menge des berechneten Natriumamalgams in 2 Tagen alle Acetondicarbonsäure reduziert. Statt der von v. Pechmann angegebenen Neutralisation der Reduktionsflüssigkeit mittelst Kohlensäure, was beim Arbeiten in mehreren Portionen immer umständlich ist, kann dieselbe ohne Nachteile mit Salzsäure vorgenommen werden; doch muss darauf gesehen werden, dass beim Eindampfen der Lösung nur schwach saure Reaktion auf Congo vorhanden ist, weil durch geringen Salzsäureüberschuss die Oxyglutarsäure in der Wärme zerstört wird.

Soll das Kupfersalz der Oxyglutarsäure behufs Reinigung derselben dargestellt werden, so gibt man fein gepulvertes Kupferacetat in die Lösung der Oxyglutarsäure. Der Versuch, die Umsetzung durch Zugabe einer Lösung von Kupferacetat zu bewirken, gelang merkwürdiger Weise nie.

Die Ausbeuten entsprachen den von v. Pechmann hier-

über gemachten Angaben. 500 gr. Citronensäure ergaben ca. 300 gr. Acetondicarbonsäure und aus dieser gewann man 240 gr. rohe oder 150 gr. reine Oxyglutarsäure.

Ein Versuch die Oxyglutarsäure nach der von Simpson (Ann. 133. 70) angegebenen Methode durch Verseifung von Dicyanhydrin ($CN — CH_2 CH (OH) — CH_2 — CN$) zu erhalten, ergab kein befriedigendes Resultat. Es wurde eine theerige Substanz erhalten, die wie v. Pechmann, der zum gleichen Resultate kam, sich ausdrückt, »kaum Anspruch auf den Namen chemisches Individium machen kann«. Dazu wurde das Produkt in so geringer Menge erhalten, dass auf eine Wiederholung des Versuches verzichtet wurde. Eine Modifizierung dahin gehend, das Cyanhydrin aus Dibromhydrin, anstatt Dichlorhydrin darzustellen und zu verseifen ergab kein besseres Resultat.

Destillation der β-Oxyglutarsäure
bei gewöhnlichem Drucke.

Die β-Oxyglutarsäure ergab in kleinen Portionen von ca. 5 gr. bei gewöhnlichem Drucke destilliert, Destillationsprodukte, die durch ihren charakteristischen Geruch nach Crotonsäure ausgezeichnet waren. Das Produkt wurde nach Entfernung der entstandenen neutralen Körper (pag. 34) der Wasserdampfdestillation unterworfen und lieferte dabei ein saures Destillat, dessen im Exsiccator in der Kälte auskrystallisiertes Calciumsalz folgende Werte ergab:

I. 0.2008 gr. verloren bei 150° 0.0178 gr. Wasser und die zurückgebliebenen 0.1530 gr. ergaben 0.1170 $Ca SO_4$.

II. 0.2272 gr. verloren bei 150° 0.0178 gr. Wasser und die zurückgebliebenen 0.2094 gr. ergaben 0.1352 $Ca SO_4$.

Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ca + 1 Aq$	Gefunden I.	II.
$H_2 O = 7.89\%$	8.86%	7.83%

Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ca$ Gefunden I. II.

$Ca = 19.05\,\%$ $18.80\,\%$ $18.99\,\%$

Aus dieser Analyse folgt, dass die Säure die Zusammensetzung der Crotonsäuren besitzen muss.

Aus dem Calciumsalz dieser Crotonsäure wurde dieselbe mit Salzsäure frei gemacht, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers die Säure destilliert. Bei der Destillation zeigte das Thermometer konstantes Steigen bis 120°. Die Hauptmenge ging bei 168—170° als flüssiges Destillat über, während die letzten höher siedenden Tropfen bis 178° eine feste Säure enthielten. Aus dieser Thatsache konnte man entnehmen, dass Isocrotonsäure vorlag und dass dieselbe durch die hohe Temperatur teilweise in Crotonsäure übergegangen. Es war auch zu befürchten, dass die Crotonsäure schon bei der Bildung durch Destillation der β-Oxyglutarsäure eine Umlagerung erfahren konnte und schien es deshalb angebracht, alle Destillationen im Vacuum auszuführen.

Destillation der β-Oxybuttersäure
in Vacuo.

Die Destillation wurde bei 12—14 mm. Druck im Paraffin-Bad eingeleitet, im Salpeter-Bad weitergeführt und beendet, als letzteres Bad eine Temperatur von 280° hatte. Es zeigte sich dabei, dass nur flüssige Crotonsäure entstand und dass auch weniger neutrale Körper gebildet wurden.

Da die Reindarstellung der β-Oxyglutarsäure über das Kupfersalz immer viel Zeit in Anspruch nahm, wurde ein Versuch mit roher Oxyglutarsäure durchgeführt, woraus sich ergab, dass die relativen Ausbeuten sich mit denjenigen aus reiner Oxyglutarsäure decken. Nach mehreren unter veränderten Bedingungen ausgeführten Destillationen zeigte sich

zur Darstellung der Isocrotonsäure und Glutaconsäure folgende Methode am vorteilhaftesten:

Rohe β-Oxyglutarsäure, welche möglichst von Alkohol befreit ist (siehe neutrale Körper pag. 34) wird in beliebigen Mengen bis zu 200 gr. in 500 cm^3 haltendem Kolben bei möglichst vermindertem Druck zuerst im Paraffin- und schliesslich im Salpeter-Bad destilliert, bis dunkel gefärbte Produkte übergehen. Arbeitet man hauptsächlich auf Isocrotonsäure, so soll die Destillation möglichst rasch durchgeführt werden. Als Vorlage dient ein grosser Destillierkolben, der durch darüber laufendes Wasser gekühlt wird. Die Destillationsprodukte werden mit Soda neutralisiert, in einen Schüttelcylinder gebracht und mittelst Äther von neutralen Körpern befreit.

Um die freien Säuren getrennt zu erhalten, werden die Natriumsalze mit Schwefelsäure zersetzt und das Säuregemisch der Wasserdampfdestillation unterzogen, bis dass das übergehende Destillat keine saure Reaktion mehr zeigt.

Die Glutaconsäure, die im Kolben zurück bleibt, kann direkt durch Ausäthern gewonnen werden. (Salze etc. siehe pag. 30.)

Das wässerige Destillat der Isocrotonsäure wurde in der Wärme mit Calciumcarbonat neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation abermals eingedampft.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Calciumsalz mit Salzsäure zersetzt und mit Äther ausgezogen, und nach dem Trocknen und Verdampfen des letzteren, die Säure einmal der Destillation in Vacuo unterworfen.

Als Beleg mögen hier einige Destillationsversuche und deren Resultate folgen:

Versuch A. 111 gr. über das Kupfersalz gereinigte Oxysäure wurden bei 12—14 mm. Druck rasch destilliert und ergaben 4.4 gr. Glutaconsäure und 13.1 gr. Crotonsäure.

Versuch B. 117 gr. rohe Oxyglutarsäure wurden anangs aus dem Paraffinbade, später aus dem Salpeterbade bei 12—14 mm. Druck destilliert, bis das Bad eine Temperatur von 280° hatte. Eine zweite durch Eis gekühlte Vorlage enthielt eine ziemliche Menge Wasser von nur schwach saurer Reaktion. Die Ausbeute betrug 3.1 gr. Glutaconsäure und 7.9 gr. Crotonsäure.

Versuch C. 455 gr. rohe Oxysäure wurden direkt mit einem Salpeterbad von 210° erwärmt und die Destillation bei einer Temperatur des Bades von 280° beendet. Man erhielt hiebei:

9.7 gr. Glutaconsäure und 34.3 gr. Crotonsäure.

Aus der Zusammenstellung der Ausbeuten dieser 3 Versuche und den Verhältnissen der erhaltenen Glutacon- und Crotonsäure

A. 111 gr. Oxysäure gaben 4.4 Glutacons. und 13.1 Crotons.
B. 117 gr. » » 3.1 » » 7.9 »
C. 455 gr. » » 9.7 » » 34.3 »

Verhältnis von Glutacons. : Crotons.

1 : 2.98
1 : 2.55
1 : 3.53

ergiebt sich:

1) Das Verhältnis der erhaltenen Crotonsäure zu Glutaconsäure ist ca. 3 : 1, und um so grösser je rascher die Destillation ausgeführt wird.

2) Es reagieren nur ca. 25 % der β-Oxysäure zu Glutacon- und Crotonsäure und 75 % reagieren in anderer Weise.

Vinylessigsäure.

Die in der oben beschriebenen Weise erhaltene Vinylessigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, ohne selbst bei längerem Stehen im Exsiccator Krystalle auszuscheiden, ist sehr hygroscopisch, erstarrt selbst im Kältegemisch nicht und

geht bei 12—14 mm. bei 70—71°, bei gewöhnlichem Drucke bei 168° (i. D.) über. Bei letzterer Destillation verwandelt sich immer ein Teil in feste $\alpha\beta$-Säure.

Zum Vergleiche wurde auch Geuther's Isocrotonsäure (Z. 1871, 242) in demselben Kolben und mit dem gleichen Thermometer destilliert. Es ging dabei nur ca. die Hälfte bei 168—170° über, während den höheren Fraktionen eine ziemliche Menge fester Crotonsäure beigemengt war, so dass dieselben teilweise schon im Ansatzrohre des Kolbens erstarrten.

Die Elementaranalyse der Vinylessigsäure lieferte folgende Zahlen:

I. 0.3927 gr. frisch destillierter Säure gaben 0.7963 gr. CO_2 und 0.2478 gr. H_2O.

II. 0.4073 gr. Säure gaben 0.8250 gr. CO_2 und 0.2583 gr. H_2O

Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden I.	II.
C = 55.81 %	55.31 %	55.24 %
H = 6.98 %	7.02 %	7.04 %

Vinylessigsaures Calcium.

Die Säure wird in warmer wässriger Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert, die Lösung filtriert und zum beginnenden Krystallisieren eingedampft. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle führen 2 Molekel Krystallwasser.

0.1960 gr. Salz verloren bei 150° 0.0267 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.1693 gr. ergaben 0.1102 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca + 2\,Aq$	Gefunden
H_2O = 14.65	13.62
Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	
Ca = 19.05	19.14

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, zeigt die Form von kleinen zusammengewachsenen Nadeln und verwittert leicht.

Lässt man die Lösung des Salzes langsam im Exsiccator eindampfen, so erhält man Krystalle mit einer Molekel Krystallwasser.

0.2272 gr. Salz verloren bei 150° 0.0177 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.2095 gr. ergaben 0.1352 $CaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca + 1$ Aq	Gefunden
$H_2O = 7.89\,\%$	7.80 %
Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	
$Ca = 19.05\,\%$	18.99 %

Dieses Salz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und zeigt mehr die Form von zusammengewachsenen Blättchen.

Isocrotonsaures Calcium.

Geuther beschrieb ein isocrotonsaures Calcium, das mit zwei Wassermolekeln krystallisiert. Es schien hier eine Verschiedenheit zwischen den beiden Säuren vorzuliegen und wurde deshalb versucht auch das isocrotonsaure Salz mit nur 1 Molekel Wasser zu krystallisieren, was auch unter denselben Bedingungen wie bei Vinylessigsäure gelang.

0.1893 gr. Salz verloren bei 150° 0.0150 H_2O und die zurückbleibenden 0.1743 gr. ergaben 0.1124 $CaSO_4$.

Berechnet fur $C_8H_{10}O_4Ca + 1$ Aq	Gefunden
$H_2O = 7.89\,\%$	7.92 %
Berechnet für $C_8H_{10}O_4Ca$	
$Ca = 19.05\,\%$	18.96 %

Vinylessigsaures Baryum.

Zur Darstellung des Baryumsalzes wurde die wässrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaktion behandelt. Das Filtrat dieser Lösung wurde bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft, wonach sich beim Abkühlen Krystalle in Form von zusammengewachsenen Blättchen ergaben.

0.2480 gr. Salz verloren bei 140° 0.0261 gr. Wasser und die zurückbleibenden 0.2219 gr. ergaben 0.1681 gr. Ba SO_4.

Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ba + 2$ Aq	Gefunden
$H_2 O = 10.45$ %	10.53 %
Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ba$	
Ba = 44.62 %	44.56 %

Isocrotonsaures Baryum.

Zum Vergleiche wurde das Baryumsalz der Geuther'schen Isocrotonsäure in gleicher Weise dargestellt und zeigte dieselbe Form, gleichen Wassergehalt und färbte sich wie jenes bei 160° dunkel.

0,1956 gr. Salz verloren bei 140° 0.0205 gr. $H_2 O$ und die zurückbleibenden 0.1751 gr. ergaben 0.1326 gr. Ba SO_4.

Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ba + 2$ Aq	Gefunden
$H_2 O = 10.45$ %	10.48 %
Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Ba$	
Ba = 44.62 %	44.58 %

Vinylessigsaures Cadmium.

Das Salz wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Cadmiumcarbonat in der Wärme dargestellt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Cadmiumcarbonates wurde die Lösung eingedampft; eine Krystallisation war nicht zu erreichen. Langsam im Exsiccator verdunsten gelassen, ergab sich aus der Lösung ein glasartiger Leim, der sich beim Zerstossen in ein weisses Pulver verwandelte.

0,2312 gr. Salz ergaben 0.1697 gr. Cd SO_4.

Berechnet für $C_8 H_{10} O_4 Cd$;	Gefunden
Cd = 39.72 %.	39.53 %.

Isocrotonsaures Cadmium.

Das Salz wurde aus Geuther'scher Isocrotonsäure genau in derselben Weise dargestellt, und zeigte dieselben unerfreulichen Eigenschaften:

0.2650 gr. Salz ergaben 0.1954 gr. $CdSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Cd$	Gefunden
Cd = 39.72 %	39.66 %

$\alpha\beta$-Crotonsaures Cadmium.

Zum Vergleich wurde auch das Cadmiumsalz der festen Crotonsäure dargestellt. Es zeigte eine ganz geringe Krystallbildung.

0.2405 gr. Salz ergaben 0.1798 gr. $CdSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{10}O_4Cd$	Gefunden
Cd = 39.72 %	40.03 %

Die Cadmiumsalze sind alle sehr hygroscopisch, und zerfliessen an der Luft nach kurzer Zeit.

Vinylessigsaures Silber.

Das vinylessigsaure Silber fällt aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat als weisser amorpher Niederschlag aus.

0.2019 gr. des Salzes ergaben 0.1769 gr. CO_2 und 0.0481 gr. H_2O und hinterliessen 0.1142 gr. Silber.

Berechnet für $C_4H_5O_2Ag$	Gefunden
C = 24.09 %	23.90 %
H = 2.59 %	2.62 %
Ag = 55.96 %	56.06 %

Vinylessigsaures Blei.

Auch das Bleisalz der Vinylessigsäure wurde auf die übliche Weise dargestellt. Da es sich in jeder Beziehung wie das von Geuther beschriebene isocrotonsaure Blei verhält, konnte von einer Analyse abgesehen werden.

Bromadditionsprodukt.

Dasselbe wurde nach Angaben von Langbein (Ann. 248, 219) in Schwefelkohlenstofflösung unter langsamer Zugabe der berechneten Menge Brom unter Abkühlung bereitet. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wurde das Produkt im Vacuumexsiccator längere Zeit stehen gelassen; während ein Paralellversuch mit Geuther's Isocrotonsäure dabei ziemlich viel Krystalle ausschied, zeigte das Dibromid der Vinylessigsäure durchaus keine Krystallisation. Das Produkt ist dickflüssig, schwach braun gefärbt und dunkelt immer stark nach, wobei der Bromgehalt geringer wird.

Aus 0.2257 gr. Substanz ergaben sich 0.3190 Ag Br.

Berechnet für $C_4 H_6 O_2 Br_2$	Gefunden
Br = 65.04 %	60.10 %

Bei einer Analyse, die von einem länger stehenden Bromadditionsprodukte herstammte, wurden nur 55.24 % Brom gefunden, woraus auf leichte Zersetzlichkeit zu schliessen ist.

Zur besseren Übersicht seien hier nochmals die Eigenschaften der aus β-Oxyglutarsäure erhaltenen Vinylessigsäure und der Geuther'schen Isocrotonsäure in einer Tabelle zusammengestellt:

Vinylessigsäure:	Isocrotonsäure (Z. 1871, 242):
Siedepunkt bei 760 mm. 168° (i. D.)	Siedepunkt bei 760 mm. 168—170°.
Siedepunkt bei 12 - 14 mm. 70—71°	Siedep. b. 23 mm. 75–76° (Ann. 268, 16).
Calciumsalz:	Calciumsalz:
aus heisser Lösung $(C_4 H_5 O_2)_2 Ca + 2$ aq	aus heisser Lösung $(C_4 H_5 O_2)_2 Ca + 2$ aq.
aus kalter Lösung $(C_4 H_5 O_2)_2 Ca + 1$ aq	aus kalter Lösung $(C_4 H_5 O_2)_2 Ca + 1$ aq.
krystallisiert in Nadeln oder Blättchen	krystallisiert in Nadeln oder Blättchen
in Wasser leicht löslich.	in Wasser leicht löslich.
Baryumsalz:	Baryumsalz:
$(C_4 O_5 O_2)_2 Ba + 2$ aq	$(C_4 H_5 O_2)_2 Ba + 2$ aq
zusammengewachsene Blättchen.	zusammengewachsene Blättchen.
Cadmiumsalz:	Cadmiumsalz:
$(C_4 H_5 O_2)_2 Cd$ ist nicht zur Krystallisation zu bringen.	$(C_4 H_5 O_2)_2 Cd$ ist nicht zur Krystallisation zu bringen.

Bleisalz: feine Nadeln von Schmelzpunkt 68°. Dibromid ist flüssig.	Bleisalz: feine Nadeln von Schmelzpunkt 68°. Dibromid ist flüssig.

Daraus geht mit vollkommener Sicherheit hervor, dass die Vinylessigsäure mit Geuther's Quartenylsäure-Isocrotonsäure identisch ist.

Behandlung des Dibromides mit Natronlauge.

Nach Langbein (Ann. 284. 221).

4 gr. Dibrombuttersäure wurden vorsichtig mit Na OH neutralisiert und dann noch die gleiche Quantität von Natronlauge, wie die zur Neutralisation nötige, im Überschuss hinzugesetzt. Dabei zeigte sich immer eine braunrote Färbung. Nach einem Tag stehen wurde die alkalische Lösung mit Äther ausgezogen, und dann mit Salzsäure angesäuert, wobei ein schwach braun gefärbtes Öl ausfiel, welches der Lösung abermals mit Äther entzogen wurde. Das aus der alkalischen Lösung von Äther aufgenommene Produkt kann keine Säure sein, sondern ist — da diese Wahrscheinlichkeit sehr nahe liegt — ein gebromtes Lacton. Das durch Ausäthern der sauren Lösung erhaltene Öl wurde in den Vacuum-Exsiccator gestellt und erstarrte nach ca. 4 Wochen. Dieses Produkt in Alkohol gelöst und mit Kalilauge genau neutralisiert ergab ein in kochendem Alkohol leicht lösliches Kaliumsalz, das in Wasser gelöst und mit Salzsäure gefällt, feste Bromcrotonsäure lieferte, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 106° ergab. Aus der ersten Mutterlauge hat Langbein das Kaliumsalz der Bromcrotonsäure vom Schmelzpunkt 92° (α-Bromisocrotonsäure) erhalten und er schreibt die Bildung dieser Säure dem Umstande zu, dass seine Isocrotonsäure noch feste Crotonsäure beigemengt enthielt. Da die Vinylessigsäure aus β-Oxyglutarsäure vollkommen frei von fester Crotonsäure ist, so ist es begreiflich, dass im vorliegenden Falle die α-Bromisocrotonsäure vom Schmelzpunkt 92° nicht erhalten wurde.

Kochen der Vinylessigsäure mit Schwefelsäure.

Nach Fittig (Ann. 283. 51).

1 Teil Vinylessigsäure wurde mit 5 Teilen 50 Volumen prozentiger Schwefelsäure bis zum beginnenden Kochen erhitzt. Nach 5 Minuten Sieden, unter gleichzeitigem Schütteln, wurde die Lösung abgekühlt, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und nochmals 10 Minuten gekocht. Der Ätherauszug der erkalteten Flüssigkeit wurde in Wasser gelöst und mit Soda neutralisiert, ergab aber nach dem Ausschütteln der neutralen Lösung mit Äther keine Spur von Lacton. Die neutrale Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, lieferte nach dem Neutralisieren und Eindampfen des Destillates, abermaligem Ansäuern und Ausziehen mit Äther eine der angewandten flüssigen Crotonsäure entsprechende Menge fester Crotonsäure. 5 gr. flüssige Crotonsäure ergaben 4.3 gr. Crotonsäure.

Die Analyse der einmal umkrystallisierten Crotonsäure ergab:

0.2317 gr. Substanz ergaben 0.4745 CO_2 und 0.1490 gr. H_2O.

Berechnet für $C_4H_6O_2$	Gefunden
C = 55.81 %	55.83 %
H = 6.98 %	7.13 %

Kochen der neuen Crotonsäure mit Natronlauge.

5 gr. flüssige Crotonsäure wurde mit der zehnfachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge Natriumhydroxyd in 20 % Lösung 24 Stunden in einem Kupferkolben am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert und die Lösung ausgeäthert. Der Rückstand der Ätherauszüge erstarrte sofort beim Erkalten und zeigte einen Schmelzpunkt von 72°. Die Vinylessigsäure war also in $\alpha\beta$-Crotonsäure übergegangen.

Destillation der β-Oxybuttersäure.

I. Destillation bei gewöhnlichem Drucke.

5 gr. β-Oxybuttersäure wurden bei gewöhnlichem Drucke destilliert, bis die übergehenden Produkte braun gefärbt waren. Hiebei stieg das Thermometer bis 250°. Die Destillationsprodukte zeichneten sich durch ihren Geruch nach Crotonsäure aus und erstarrten teilweise in der Vorlage.

Ein Versuch, die entstandene Säure und die unveränderte β-Oxybuttersäure durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen, misslang, indem beide Säuren mit Wasserdampf flüchtig sind. Indess war es leicht die Anwesenheit und sogar annäherungsweise die Menge der vorhandenen Crotonsäure zu erkennen, entweder durch Versetzen mit einer Bromlösung von bekanntem Gehalte, die unter Addition des Broms momentan entfärbt wurde, oder mit Hülfe einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, welche ebenfalls sehr rasch entfärbt wird, unter Oxydation der ungesättigten Säure an der Stelle der doppelten Bindung.

Es ist bemerkenswert, dass schon kleine Mengen von Schwefelsäure den Übergang von β-Oxyglutarsäure wesentlich erleichtern. Bei einem in dieser Richtung angestellten Versuche genügte schon das Erhitzen im Wasserbade zur Durchführung dieser Wasserabspaltung.

II. Destillation im Vacuum.

Etwa 20 gr. β-Oxybuttersäure wurden bei einem Drucke von 12—14 mm. destilliert; das Thermometer stieg rasch auf 130° und erst am Schlusse der Destillation, als aus dem letzten Rückstand etwas dunkler gefärbte Produkte übergingen, wurde noch ein weiteres Steigen bis 150° beobachtet.

Das Destillat war vollkändig klar und farblos und besass nur einen ganz schwachen Geruch nach Crotonsäure; dieselbe konnte aber selbst durch äusserst verdünnte Lösungen von Brom oder Kaliumpermanganat nicht nachgewiesen werden.

Glutaconsäure.

Bei der Destillation der β-Oxyglutarsäure entsteht als zweibasische ungesättigte Säure die Glutaconsäure, welche schon v. Pechmann (Ber. XXIV, 3250) beobachtet hat.

Auffallend ist die Behauptung v. Pechmann's, dass 3 gr. Oxysäure 2.3 gr. Glutaconsäure ergeben, während die Vinylessigsäure, die v. Pechmann vollkommen übersah, in überwiegender Menge entsteht.

Die Glutaconsäure wird aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation der Destillationsprodukte aus β-Oxyglutarsäure durch Ausäthern gewonnen und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Zur weiteren Reinigung wird die Säure in siedendem Äther gelöst und der Lösung Petroläther bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Beim Erkalten der Petroläther-Äther-Mischung erhält man alsdann die Säure in Form von feinen schwach gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. (Siehe auch pag. 32.) Die Säure ist in Petroläther schwer, in Chloroform etwas leichter, in heissem Äther sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Salze.

Ausser dem charakteristischen von Conrad und Guthzeit (Ann. 222. 255) zuerst dargestellten Zinksalze, wurden das Calcium- und das Baryumsalz bereitet.

Calciumsalz.

Die warme Lösung der Säure wird mit Calciumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt. Vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltriert und bis zum beginnenden Krystallisieren eingedampft, erhielt man das glutaconsaure Calcium in hellgelben in kaltem und warmem Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Das Salz verwittert leicht infolge des hohen Krystallwassergehaltes und ist letzterer deshalb schwierig zu bestimmen.

Analysen:

I. 0.2546 gr. Substanz verloren bei 130° 0.0816 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.1730 gr. ergaben 0.1418 gr. $CaSO_4$.

II. 0.2974 gr. Substanz verloren bei 150° 0.0997 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.1977 gr. ergaben 0.1598 gr. $CaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_4O_4Ca + 4^1/_2$ Aq	I.	II.
$H_2O = 32.53\%$	32.05%	33.52%[1])
$C_5H_4O_4Ca$		
$Ca = 23.81\%$	24.09%	23.77%

Baryumsalz.

Das glutaconsaure Baryum wurde in entsprechender Weise dargestellt, wie das Calciumsalz. Die erhaltenen Krystalle zeigen die Form von zusammengewachsenen Blättchen und sind in Wasser leichter löslich wie das Calciumsalz.

Die Analysen ergaben:

I. 0.3414 gr. Substanz verloren bei 150° 0.0698 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.2716 gr. ergaben 0.2392 gr. $BaSO_4$.

II. 0.2838 gr. Substanz verloren bei 150° 0.0538 gr. H_2O und die zurückbleibenden 0.2300 gr. ergaben 0 2096 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_4O_4Ba + 3^1/_2$ Aq	I.	II.
$H_2O = 19.20\%$	20.44%	18.95%
$C_5H_4O_4Ba =$		
$Ba = 51.70\%$	51.76%	51.80%

[1]) Das Salz war nur 6 Sunden an der Luft getrocknet und daher noch etwas feucht.

Bromwasserstoff-Additionsprodukt.

Die Anlagerung von Bromwasserstoff an Glutaconsäure wird am besten in einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig erreicht.

Glutaconsäure wird fein gepulvert in der 6-fachen Menge Bromwasserstoff-Eisessig, welcher sich in einer Flasche mit Glasstöpsel befindet, gelöst. Nach eintägigem Stehen wird der Eisessig in einer flachen Schale im Vacuum über zerkleinertem Kali zum Verdunsten gebracht. Die zurückbleibenden Krystalle wurden in Äther gelöst und mit Petroläther wieder aus der Lösung gefällt. Es kommt dem Additionsprodukt wahrscheinlich die Formel einer β-Bromglutarsäure

$$COOH - CH_2 - CH\,Br - CH_2 - COOH$$ zu.

Analysen:

I. 0.1850 gr. Substanz gaben 0.1629 gr. Ag = 0.0692 gr. Br.

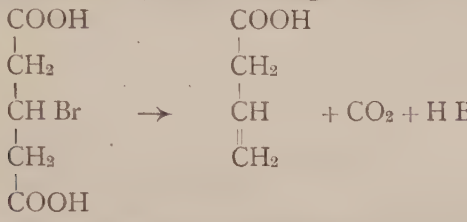
II. 0.2556 gr. Substanz gaben 0.2225 gr. Ag = 0.0947 gr. Br.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5 H_7 O_4 Br$	I.	II.
Br = 38.10%	37.47%	37.44%

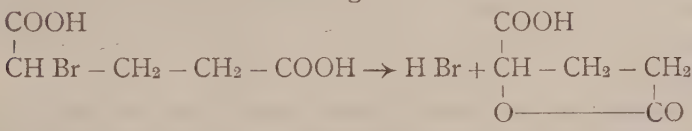
Kochen des Hydrobromides mit Wasser.

5 gr. der monogebromten Glutarsäure wurden mit 400 cm^3 Wasser 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Während des Kochens liess sich ein Entweichen von Kohlensäure kaum nachweisen. Die Flüssigkeit wurde alsdann am absteigenden Kühler bis auf 100 cm^3 eingedampft und der Destillation mit Wasserdampf unterzogen. Das Destillat reagierte kaum sauer, so dass eine flüchtige Säure nur in ganz geringer Menge entstanden sein kann. Aus dem Rückstand liess sich fast die berechnete Menge von zurückgebildeter Glutaconsäure mit Äther ausziehen. Einmal aus Äther-Ligroin umkrystallisiert, ergab dieselbe den hohen Schmelzpunkt von 137°.

Es ist hiebei nicht recht einzusehen, weshalb beim Kochen mit Wasser nur Bromwasserstoff abgespalten wurde, während Fittig (Ber. XXVII, 2662) in analogen Fällen auch gleichzeitig eine Kohlensäureabspaltung beobachtet hat, wonach hier Isocrotonsäure in grösserer Menge hätte entstehen sollen:



Die Hoffnung, auch auf diesem Wege Vinylessigsäure zu erhalten, war demnach fehlgeschlagen. Immerhin beweist der Versuch, dass das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Glutaconsäure die Konstitution einer β-Bromglutarsäure besitzt, denn würde dasselbe α-Bromglutarsäure sein, so hätte beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:



die Butyrolacton-γ-Carbonsäure (siehe Wolff Ann. 260. 129) entstehen müssen.

Destillation der Glutaconsäure.

I. Destillation bei gewöhnlichem Druck.

5 gr. Glutaconsäure wurden in einem Fraktionierkolben mit direkt in Form einer schwach gekrümmten weiten Röhre angesetzter Vorlage (nach Anschütz) destilliert. Die hellgelben Destillate erstarrten fast vollständig im Ansatzrohre, indem eine zweite Vorlage nur schwach saures Wasser enthielt. Am Schlusse der Destillation findet ein starkes Aufschäumen statt, wobei dunkelgefärbte Destillate, die wahrscheinlich weitere Zersetzungsprodukte sind, übergehen. Man

erhielt auf diese Weise 2.1 gr. Glutaconsäureanhydrid und 0.74 gr. feste Crotonsäure.

II. Destillation im Vacuum.

3 gr. Glutaconsäure wurden in einem in vorhergehendem Versuche beschriebenen Destillierkolben (nach Anschütz) bei 11 mm. Druck erhitzt. Dabei ging bei 172° die Hauptmenge als Glutaconanhydrid über. Die Temperatur wurde nur soweit gesteigert, bis eben braungefärbte Produkte übergingen. Die Destillate wurden wie bei der Destillation bei gewöhnlichem Drucke, der Wasserdampfdestillation unterworfen und ergaben folgende Mengenverhältnisse:

3 gr. Glutaconsäure lieferten 1.6 gr. Glutaconsäureanhydrid und 0.097 gr. Crotonsäure.

Glutaconsäureanhydrid.

Das auf obige Weise erhaltene Glutaconsäureanhydrid wurde zur Reinigung in Äther gelöst und durch Petroläther ausgefällt. Es ergab bei der Analyse alsdann folgende Zahlen:

0.1403 gr. Substanz lieferten 0.2750 gr. CO_2 und 0.0406 gr. H_2O.

Berechnet für $C_5H_4O_3$	Gefunden
C = 53.58%	53.46%
H = 3.53%	3.43%

Durch seinen bei 87° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch seine Eigenschaft, sich an der Luft hellgrün zu färben und sich in Alkalicarbonat unter Aufbrausen zu lösen, kennzeichnet es sich als dasselbe Anhydrid, das Buchner (Ber. XXVII, 882) aus Glutaconsäure mit Acetylchlorid erhalten hatte.

Neutrale Körper.

Die im Verlaufe der Destillationen der β-Oxyglutarsäure erhaltenen neutralen Körper wurden der fraktionierten Destillation unterworfen. Hiebei konnte leicht eine Fraktion isoliert

werden, deren Siedepunkt sich bei weiterem Fraktionieren auf 237° einstellte. Die Elementaranalysen des farblosen Öles ergaben:

I. 0.2146 gr. Substanz ergaben 0.4550 CO_2 und 0.1486 gr. H_2O.
II. 0.2419 gr. » » 0.5126 CO_2 » 0.1664 gr. H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9 H_{16} O_5$	I.	II.
C = 58.07 %	57.83 %	57.63 %
H = 7.53 %	7.69 %	7.65 %

Die Substanz ist also Glutaconsäurediäthylester und ihre Bildung ist darauf zurückzuführen, dass in der rohen β-Oxyglutarsäure etwas Alkohol zurückgeblieben war, der bei der trockenen Destillation die entstehende Säure zum Teil veresterte.

Ausser dem Glutaconsäureester konnten keine einheitlichen Fraktionen isoliert werden.

Zum Schluss mögen die Resultate der vorliegenden Arbeit nochmals kurz zusammengefasst werden.

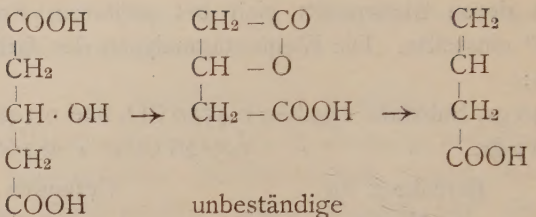
1. β-Oxyglutarsäure liefert bei der trockenen Destillation wie andere zweibasische Oxysäuren als Hauptprodukt eine einbasische ungesättigte Säure. Diese Säure zeigt die Zusammensetzung der Crotonsäuren.

2. Für die Bildung dieser Crotonsäure können in Betracht kommen als Zwischenprodukte:

a. Glutaconsäure,
b. β-Oxybuttersäure,
c. eine β-Lactonsäure sehr unbeständiger Natur.

3. Auf experimentellem Wege kann festgestellt werden, dass von den oben angeführten Möglichkeiten die beiden ersten ausgeschlossen sind. Daraus folgt, dass die Bildung der Crotonsäure aus β-Oxyglutarsäure formuliert werden muss

nach



β-Oxyglutarsäure β-Lactonsäure neue Crotonsäure

Die entstandene Crotonsäure besitzt also die Struktur der längst gesuchten βγ-Crotonsäure oder Vinylessigsäure: Die Bildung einer αβ- ungesättigten Säure bei dieser Reaktion ist ausgeschlossen.

4. *Die so erhaltene βγ-Crotonsäure oder Vinylessigsäure zeigt sich aber in jeder Beziehung identisch mit der von Geuther entdeckten Quartenylsäure oder Isocrotonsäure,* nur mit dem Unterschied, dass die nach Geuther dargestellte Isocrotonsäure immer beträchtliche Mengen von fester αβ-Crotonsäure enthält, während die Vinylessigsäure aus β-Oxyglutarsäure vollkommen frei von fester Crotonsäure erhalten wird.

5. *Aus allen diesen Thatsachen muss der Schluss gezogen werden, dass die feste und die flüssige Crotonsäure nicht nach der Auffassung von J. Wislicenus als stereoisomere αβ-ungesättigte Säuren, sondern als reine Structurisomere anzusehen sind:* die feste Crotonsäure ist αβ-ungesättigt, die flüssige oder Isocrotonsäure βγ ungesättigt. Dieser Schluss wird gestützt durch die physikalischen Konstanten der beiden Säuren und durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natriumamalgam: Versuche, ihn auch durch das sonstige chemische Verhalten der βγ-Crotonsäure zu stützen, können, da die βγ-Crotonsäure sich so ausserordentlich leicht durch alle möglichen Reagentien in αβ-Crotonsäure umlagert, erst bei den homologen βγ-Crotonsäuren zu ganz eindeutigen Resultaten führen.